

VII-4 ナノ構造物性

1. メンバー

教授 岡田 晋

学生 博士課程学生：6名、修士課程学生：5名、学群生：3名

2. 概要

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。例えば、有限幅のグラファイト断片（グラファイトリボン）はその端形状に依存して、端を構成する原子にスピン分極が生じる事が知られている。さらに、このリボンを丸めた有限長さのナノチューブでは、そのチューブ直径に依存して、強磁性、反強磁性磁気秩序を示す事が我々の量子論に基づく全エネルギー計算から明らかになっている。また、チューブに5員環と8員環からなるトポロジカル欠陥を導入することにより、欠陥にそって分極電子が局在しチューブ軸にそって強磁性的秩序を発現する。

我々のグループでは、ナノサイズ炭素系（ナノチューブ、フラーレン、グラファイト）の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

3. 研究成果

【1】 六方晶窒化ホウ素(h-BN)とグラフェンからなるヘテロシートの磁性

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は窒素とホウ素からなる2次元の原子層物質で、そのトポロジーがグラフェンのそれとほぼ一致していることから、グラフェンとの面内のヘテロ構造構築の点で興味を持たれている。ここでは、h-BN中に三角形のグラフェンフレーク（フェナレニル分子）からなるヘテロ構造の電子状態の解明を行なった。特に、グラフェンフレークが不対電子による $S=1/2$ のスピンを有することから、h-BNに埋め込まれたグラフェンフレークのスピン物性の解明を行った。我々の計算から、h-BNに埋め込まれたグラフェンフレーク間のスピン-スピン相互作用は反強磁性的で、相互作用の大きさは、フレーク間距離が0.5nmで25meVと最大となり、フレーク間の増加に伴い速やかに減少し、1nmを越えると厳密にゼロとなることを明らかにした。また、分極したスピンの分布は境界を形成する原子種、すなわちB/C境界、N/C境界に依存して、境界における異種原子の π 軌道の混成により、異なる振る舞いを示すことが明らかになった。

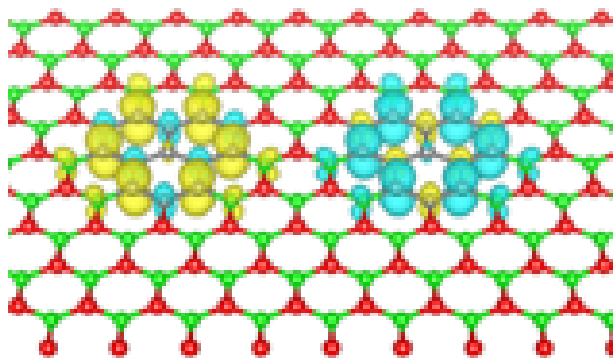


図 1: グラフェン/h-BN ヘテロ構造でのスピン密度分布

【2】 グラフェンナリボンのエネルギー論と電子構造

グラフェンの電子構造はそのネットワーク形状に強く依存することが知られてる。例えば、グラフェンをナノスケールの幅を持つリボン状に切り出したグラフェンナリボン (GNR) は、リボンの端形状や幅に依存して金属や半導体となる。このように、形状による電子構造制御が可能であることからグラフェンは次世代の各種デバイスの材料として注目されている。その応用において必須となるのが、種々の電子構造を生み出すナノ構造のエネルギー安定性となる。ここでは、グラフェンの応用において本質となる、グラフェンの端に着目し、その端形成に要するエネルギー、すなわち端の安定性をしらべました。ここでは、ジグザグからアームチェアまで5通りの端形状に対して、その端形成エネルギーを明らかにした。

その結果、アームチェア型の端がジグザグ型の端に比べてエネルギー的に安定であること、アームチェア近傍の端においてはエネルギーがほぼ一定であることを明らかにした。また、GNR への横電界印加により、端の形成エネルギーが下がることも明らかにした。

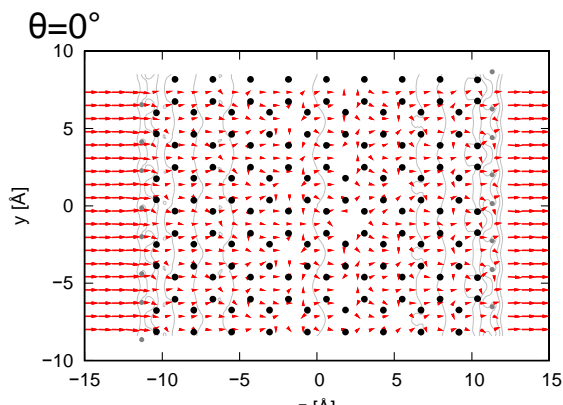


図 2 電界下のグラフェンリボン。

【3】変形した CNT へのキャリア注入

カーボンナノチューブ (CNT) はその形状と得意な電子物性から半導体デバイス、特にフレキシブルデバイス材料として注目を集めています。CNT は実デバイス中においては、担持基板や他の CNT との相互作用により、変形していることが示唆されている。一般に CNT の電子構造は変形に対して脆弱であることから、この変形がデバイス構造中の CNT へのキャリア注入に影響を及ぼすことが予想される。ここでは、種々の断面形状に変形した直径 1.5nm の CNT を対向電極の前に配置し、CNT への電荷注入を行い、蓄積された電荷密度分布、電界分布、静電容量の解析の計算を行った。計算の結果、蓄積電荷密度、電界分布共に CNT の断面形状に強く依存することが明らかになった。凸部を有するような変形の場合、その近傍において電界集中が起こると同時にその周りでの電荷の振動が起こる。また、静電容量は断面形状によってスケールされること、印加されたゲ

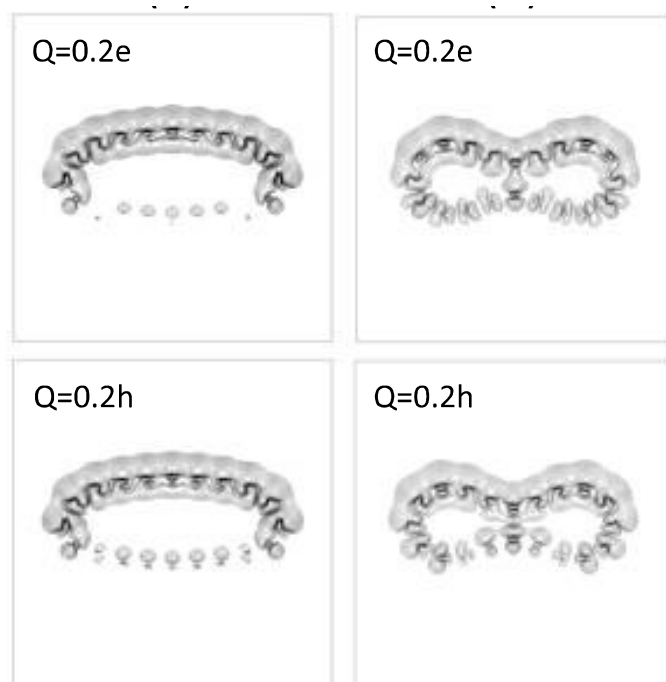


図 3:変形した CNT に注入された電子、ホール空間分布。

ート電圧に強く依存する。

【4】十重付加 C60 鎖のラジカルスピン相互作用

メチル基(-CH₃) 10個が付加した C₆₀ 分子は、メチル基が付加することによって C₆₀ 分子の球状の π 電子系が、2つの五員環と赤道上に存在するシクロフェナントレンの3つに分断される。このうち、五員環は5個の π 電子を持つことから、開殻電子系となり1個のラジカルスピンを持つ。メチル付加 C₆₀ 分子は、五員環を2つ持つので、それぞれに $S=1/2$ のラジカルスピンの誘起され、それらの間での相互作用が期待される。本研究では、そのようなメチル付加 C₆₀ 分子の1次元鎖を考え、分子上に存在する2つのラジカルスピンの分子内、分子間でどの相互作用の強さと、安定な相対配向を理論的に調べた。その結果、分子間のスピン相互作用 J_2 は 11 meV と、分子内の相互作用 $J_1=42$ meV の概ね 1/4 の強さであることがわかった。また、安定なスピン配向は分子内、分子間ともに反平行の反強磁性的な配向を好むことが明らかになった。さらに、分子配向も、分子間のスピン相互作用に影響を及ぼすことも明らかにした。

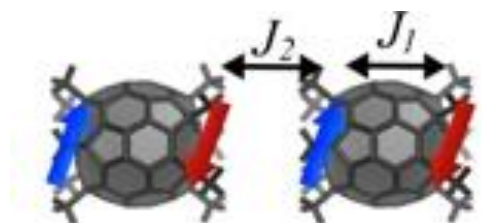


図 4: C₆₀Me₅ 鎖のスピン配向

【5】欠陥による2層グラフェンの電子構造変調

通常グラフェンはフェルミレベルに線形分散バンドを有する金属となります。このため、非常に高速な電子/正孔がフェルミレベル近傍に存在し、これらを用いたデバイス応用の可能性が期待されています。一方、この超高速な電子系は、グラフェンと他の物質、もしくは他のグラフェンの層との相互作用によって強く擾乱を受けることが知られています。例えば、2枚のグラフェンを重ねることで得られる2層グラフェンでは、層間相互作用により、グラフェンの特徴である線形分散バンドを持たないことが知られています。ここでは、グラフェンに欠陥を有するグラフェンを吸着させたとき（片層に欠陥を有する2層グラフェン構造）、グラフェンの電子構造はどのように変調を受けるかを調べました。解析の結果、どのような欠陥を導入しても、欠陥をもたないグラフェンのバンド構造に

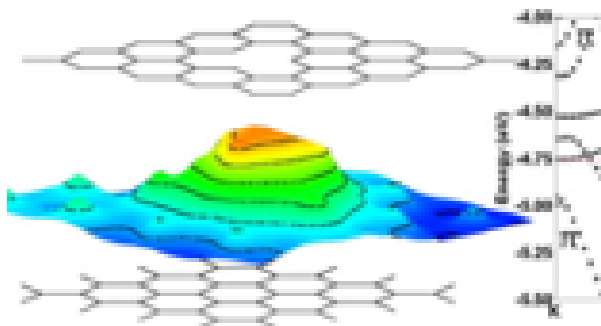


図 5 : 欠陥を有する 2 層グラフェンの電子構造

有限のバンドギャップが誘起され、半導体化が起こることが明らかになりました。これは、欠陥によるがグラフェン層上のポテンシャル変調によるもので、積層構造と欠陥構造によるグラフェンのバンドエンジニアリングが可能であることを示したものです。

4. 学位論文

博士：

1. Bui Thi Kieu My : First principles study on NASICON-based rechargeable sodium-ion batteries: Structures and diffusion in cathode, electrolyte materials and through interfaces (2016 年 3 月)

修士：

1. 石山佑：電界下におけるカーボンナノチューブの電子物性 (2016 年 3 月)
2. 成田康平：密度汎関数理論による 1 次元ナノカーボン構造体の物性解明 (2016 年 3 月)

5. 受賞、外部資金、知的財産権等

受賞等（賞の名称、受賞者名、タイトル、年月日）

1. 山中綾香、日本学術振興会・博士特別研究員（DC2）2015 年 4 月～
2. 丸山実那、日本学術振興会・博士特別研究員（DC2）2015 年 4 月～

外部資金（名称、氏名、代表・分担の別、採択年度、金額、課題名）

代表

1. 科学研究費補助金 基盤研究(A) (文部科学省) (2013 年度～2016 年度) 「ナノ炭素物質と無機半導体からなる複合構造におけるナノ界面物性の解明」（総額：35,200 千円）
2. 科学研究費補助金 新学術研究（公募研究）（文部科学省）（2014 年度～2015 年度）「計算科学に基づく新奇原子層物質複合系の物性解明と物質設計」（総額：5,300 千円）

6. 研究業績

(1) 研究論文

1. M. Maruyama, S. Okada, “Geometric and Electronic Structures of Polymerized C32 Fullerenes: Electronic Structure Tuning by Fullerene and Carbon Nanotube Filling”, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06FF02 (2015). (10.7567/JJAP.54.06FF02)

2. U Ishiyama, N.-T. Cuong, S. Okada, “Threshold voltage variation for charge accumulation in carbon nanotube owing to monatomic defect arrangement”, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06FF04 (2015).
(10.7567/JJAP.54.06FF04)
3. K. Narita, S. Okada, “Electronic structures of Decamethyl C₆₀ under an Electric Field”, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06FF09 (2015).
(10.7567/JJAP.54.06FF09)
4. T. Igarashi, H. Kawai, K. Yanagi, N.-T. Cuong, S. Okada, T. Pichler, “Manipulation of Localized Transverse Surface Plasmon Resonance in Electricity-selected Single-wall Carbon Nanotubes by Electric Double Layer Carrier Injections”, Phys. Rev. Lett. **114**, 176807 (2015).
(10.1103/PhysRevLett.114.176807)
5. S. Kigure, H. Omachi, H. Shinohara, S. Okada, “Nano-Saturn: Energetics of the Inclusion Process of C₆₀ into Cyclohexabiphenylene”, J. Phys. Chem. C **119**, 8931– 8936 (2015). (10.1021/acs.jpcc.5b00449).
6. H. E. Lim, Y. Miyata, M. Fujihara, S. Okada, H. Omachi, R. Kitaura, H. Shinohara, “Fabrication and Optical Probing of Highly-Extended, Ultrathin Graphene Nanoribbons in Carbon Nanotubes”, ACS NANO **9**, 5034–5040 (2015). (10.1021/nn507408m)
7. U Ishiyama, N.-T. Cuong, S. Okada, “Influence of Defects for Carrier Injection In Carbon Nanotubes”, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 065101 (2015).
(10.7567/JJAP.54.065101)
8. K. Narita, S. Okada, “Radical Spin Interaction in One-dimensional Chain of Decamethyl C₆₀”, Chem. Phys. Lett. **634**, 129–133 (2015).
(doi:10.1016/j.cplett.2015.05.075)
9. D. Matsumoto, K. Yanagi, T. Takenobu, S. Okada, and K. Marumoto, “Electrically induced ambipolar spin vanishments in carbon nanotubes”, Scientific Rep. **5**, 11859 (2015). (doi:10.1038/srep11859)

10. M. Maruyama, N.-T. Cuong, S. Okada, “Geometric and electronic structures of two-dimensional networks of fused C₃₆ fullerenes”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 084706 (2015). (doi: 10.7566/JPSJ.84.084706)
11. M. Nakamura, S. Yoshida, T. Katayama, A. Taninaka, Y. Mera, S. Okada, O. Takeuchi, H. Shigekawa, “Three-dimensional dynamic probe imaging mechanically activated switching of Si-based single-molecule junction”, *Nature Commun.* **6**, 8465 (2015). (doi:10.1038/ncomms9465)
12. T. Kondo, D. Guo, T. Shikano, T. Suzuki, M. Sakurai, S. Okada, J. Nakamura, “Observation of Landau levels on nitrogen-doped flat graphite surfaces without external magnetic fields”, *Sci. Rep.* **5**, 16412 (2015). (DOI: 10.1038/srep16412)
13. K.-M. Bui, V.-A. Dinh, S. Okada, T. Ohno, “Hybrid functional study of the NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃: Crystal and electronic structures, and polaron-Na vacancy complex diffusion”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 30433–30439 (2015). (DOI: 10.1039/c5cp05323d)
14. K. Kishimoto, S. Okada, “Influence of the Defects on the Electronic Structures of Bilayer Graphene”, *Surf. Sci.* **644**, 18–23 (2016). (doi:10.1016/j.susc.2015.08.036)
15. A. Yamanaka, S. Okada, “Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric field”, *Carbon* **96**, 351–361 (2016). (doi:10.1016/j.carbon.2015.09.054)
16. M. Maruyama, S. Okada, “Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots Embedded in h-BN Sheet”, *J. Phys. Chem. C* **120**, 1293–1302 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09882).
17. A. Yamanaka, S. Okada, “Influence of electric field on electronic states of graphene nanoribbons under a FET structure”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 035101 (2016). (DOI: 10.7567/JJAP.55.035101).

18. P. Solis-Fernandez, S. Okada, T. Sato, M. Tsuji, H. Ago, "Gate-Tunable Dirac Point of Molecular Doped Graphene", ACS Nano **10**, 2930 – 2939 (2016). (DOI: 10.1021/acsnano.6b00064)

(2) 招待講演

1. Susumu Okada, "Geometric and electronic structures of nanocarbon hybrid materials", CCTN15: Tenth International Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes, June 28, 2015, Nagoya University (Nagoya).

(3) 国際会議発表

1. M. Maruyama, S. Okada, "Magnetic properties of carbon flakes embedded in h-BN sheet", 18th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC-18), May 31- June 4 2015, Strasbourg, France,
2. A. Yamanaka, S. Okada, "Electronic structure and energetics of graphene nanoribbons under an external electric field", 18th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC-18), May 31- June 4 2015, Strasbourg, France,
3. M. Maruyama, S. Okada, "Geometric and electronic structures of two-dimensional networks of fused C36 fullerenes", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), June 29- July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).
4. S. Okada, S. Kigure, H. Omachi, H. Shinohara, "Energetics and electronic structures of nano-Saturn: Novel inclusion compounds consisting of C60 and cyclohexabiphenylene", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), June 29 - July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).
5. A. Yamanaka, S. Okada, "Energetics and electronic structure of graphene nanoribbons", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), June 29 - July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).
6. K. Narita, S. Okada, "Magnetic properties of decamethyl C60 chain", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15),
7. June 29-July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).
8. U Ishiyama, S. Okada, "Competition and cooperation between external and internal electric fields for carrier injection in carbon nanotubes with defects", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), June 29 - July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).

9. T. Yayama, S. Okada, T. Chikyow, "Electronic structure of carbon nanotubes on GaN-(0001) surface", 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), June 29 - July 3, 2015, Nagoya University (Nagoya).
10. U Ishiyama, S. Okada, "Competition and Cooperation between External and Internal Electric Fields for Carrier Injection In Carbon Nanotubes with Defects", 28th International Conference on Defects in Semiconductors, July 27 - 31, 2015, Aalto University (Espoo)
11. M. Maruyama, S. Okada, "Magnetic properties of graphene flakes embedded in h-BN sheet", 28th International Conference on Defects in Semiconductors, July 27 - 31, 2015, Aalto University (Espoo)
12. K. Narita, S. Okada, "Geometric and Electronic Structures of Graphene Nanoribbon with Topological Defects: Corannulene Polymers" 28th International Conference on Defects in Semiconductors, July 27 - 31, 2015, Aalto University (Espoo)
13. A. Yamanaka, S. Okada, "Energetics and Electronic Structure of Graphene Edges", 28th International Conference on Defects in Semiconductors, July 27 - 31, 2015, Aalto University (Espoo)
14. A. Yamanaka, S. Okada, "Influence of Local Electric Field on Electronic States of Graphene Nanoribbons", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, Sapporo Convention Center (Sapporo)
15. K. Kishimoto, S. Okada, "Bandgap Engineering of Graphene by Mean of Adsorption of Defective Graphene", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, 2015, Sapporo Convention Center (Sapporo)
16. M. Maruyama, S. Okada, "Radical Spin Interaction of Graphene Flakes Embedded into h-BN Sheet", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, 2015, Sapporo Convention Center (Sapporo)
17. T. Kawai, S. Okada, M. Otani, "First-Principles Calculations for Diffusion Mechanism of Li Atom from Li(EC)₄ to Interlayer of Graphite with Hydrogen/Carbonylic Edge Terminations", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, 2015, Sapporo Convention Center (Sapporo)
18. U Ishiyama, N.T. Cuong, S. Okada, "Competition and Cooperation between External and Internal Electric Fields for Carrier Injection in Carbon Nanotubes with Defects", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, 2015, Sapporo Convention Center (Sapporo)
19. J. Sorimachi, S. Okada, "Energetics of H₂O Encapsulated in Fullerenes under an Electric Field", International Conference on Solid State Devices and Materials, September 27-30, 2015, Sapporo Convention Center (Sapporo)

20. T. Kawai, S. Okada, M. Otani, "First-Principles Calculations for Desolvation of Li(EC)4 at the Graphite Edge with Hydrogen/Carboxylic Terminations", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
21. U Ishiyama, S. Okada, "Electronic Properties of CNT Thin Films under an Electric Field", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
22. K. Narita, S. Okada, "Geometric and Electronic Structures of One-Dimensionally Polymerized Coronene Molecules", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
23. M. Maruyama, N.T. Cuong, S. Okada, "Design of Novel Elemental Semiconductors: Two- Dimensional Covalent Networks of Fused C36 Fullerenes", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
24. K. Kishimoto, S. Okada, "Electron-State Tuning of Bilayer Graphene by Defects", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
25. J. Sorimachi, S. Okada, Electric Field Screening of Fullerene Cages: Energetics of a Water Molecule Encapsulated in Fullerenes", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
26. K. Kanahashi, J. Pu, N.T. Cuong, L.-J. Li, S. Okada, H. Ohta, T. Takenobu, "Thermoelectric Properties of CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenide Monolayers", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
27. A. Hasegawa, S. Okada, "Influence of Deformations of Carbon Nanotubes on Carrier Accumulation under an Electric Field", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10-13, 2015, Toyama International Conference Center (Toyama)
28. A. Yamanaka, S. Okada, "Structural dependence of electronic properties of graphene nanoribbons on an electric field", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, December 15-20, Honolulu Convention Center (Honolulu, Hawaii)
29. M. Maruyama, S. Okada, "Radical spin interaction of graphene flake embedded into h-BN sheet", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, December 15-20, Honolulu Convention Center (Honolulu, Hawaii)

30. U Ishiyama, S. Okada, "Gate voltage variation for carrier accumulation by the defects in carbon nanotubes", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, December 15--20, Honolulu Convention Center (Honolulu, Hawaii)
31. K. Narita, S. Okada, Geometric and energetics structures of corannulene polymers", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, December 15--20, Honolulu Convention Center (Honolulu, Hawaii)